

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192742
(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl. C08F265/06
C08F279/02
C08L 25/12
C08L 51/00

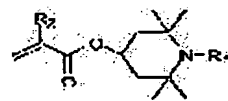
(21)Application number : 2001-395652 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 27.12.2001 (72)Inventor : NAMIENO SHIGERU
NAGAI YOSHINORI
TATEOKA SEISHU

(54) PROCESS FOR PRODUCING IMPACT-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN EXCELLENT IN WEATHERABILITY, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

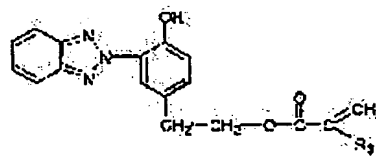
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing an impact-resistant thermoplastic resin excellent in weatherability, and a composition made by using the resin.

SOLUTION: The process for producing an impact-resistant thermoplastic resin excellent in weatherability is characterized in that 100 pts.wt. of a composite rubber copolymer (A) obtained by polymerizing a monomer (a) containing a 1-8C alkyl acrylate is polymerized with 20-150 pts.wt. of a monomer mixture (B) which contains 0.01-10 pts.wt. of a monomer (b) having a 2,2,6,6-tetramethylpiperidine group, with a structure represented by formula (1) (wherein R1 and R2 are each H or a methyl group), 0.01-10 pts.wt. of a monomer (c) having a structure represented by formula (2) (wherein R3 is H or a methyl group), and an aromatic vinyl monomer (d). The resin composition is obtained by using the resin.



式 (1)



式 (2)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.2004
[Date of sending the examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192742

(P2003-192742A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|------------------------------|------|----------------|--------------|
| C 0 8 F 265/06 | | C 0 8 F 265/06 | 4 J 0 0 2 |
| 279/02 | | 279/02 | 4 J 0 2 6 |
| C 0 8 L 25/12 | | C 0 8 L 25/12 | |
| 51/00 | | 51/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-395652(P2001-395652)

(22) 出願日 平成13年12月27日(2001.12.27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 波江野 滋

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(72) 発明者 永井 良典

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(72) 発明者 楯岡 聖秀

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

最終頁に続く

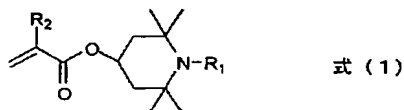
(54) 【発明の名称】 耐候性に優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造法及び熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐候性に優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造及びこの樹脂を用いた組成物を提供する。

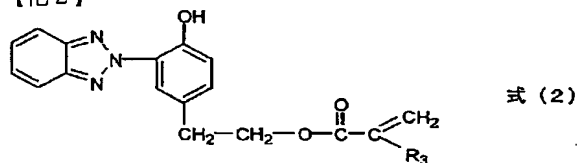
【解決手段】 炭素数が1～8個のアルキル基を有するアクリル酸エステルを含む単量体 (a) を重合させた複合ゴム共重合体 (A) 100重量部に対して式 (1) に示す構造を有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有する単量体 (b) が0.01～10重量部及び式 (2) に示す構造を有する単量体 (c) が0.01～10重量部含有され、芳香族ビニル系単量体 (d) を含む単量体混合物 (B) 20～150重量部を重合することを特徴とする耐候性に優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造法及びこの樹脂を用いた樹脂組成物。

【化1】



ここで、R₁及びR₂は、水素原子またはメチル基を示す。

【化2】

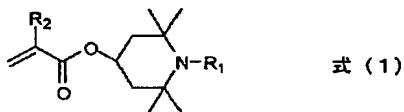


ここで、R₃は、水素原子またはメチル基を示す。

【特許請求の範囲】

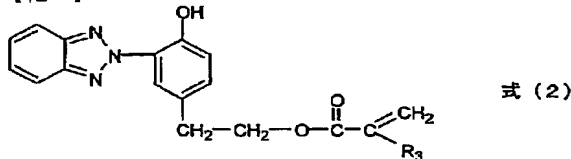
【請求項 1】 炭素数が 1～8 個のアルキル基を有するアクリル酸エステルを含む単量体 (a) を重合させた複合ゴム共重合体 (A) 100 重量部に対して式 (1) に示す構造を有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有する単量体 (b) が 0.01～10 重量部及び式 (2) に示す構造を有する単量体 (c) が 0.01～10 重量部含有され、芳香族ビニル系単量体 (d) を含む単量体混合物 (B) 20～150 重量部を重合することを特徴とする耐候性に優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造法。

【化 1】



ここで、R₁ 及び R₂ は、水素原子またはメチル基を示す。

【化 2】



ここで、R₃ は、水素原子またはメチル基を示す。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熱可塑性樹脂及び芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体との共重合体を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐候性に優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造法及びこれを用いた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ゴム重合体で変性されたポリスチレン系樹脂などの熱可塑性樹脂は、成形加工性、機械的強度、耐衝撃性に優れ幅広い用途で使用されている。これらの樹脂等は光安定性及び耐候性を改良するために、光安定剤をゴム重合体ラテックスまたは押出し時にブレンドして用いられている方法が一般的である。

【0003】 光安定剤をゴム重合体ラテックスにブレンドした場合、保存安定性が悪く、ゴム重合体ラテックスの保存中または移送時にゴム成分が凝集物となり析出してしまう問題点がある。また、押出し時に光安定剤をブレンドした場合、成形加工時に光安定剤がブリードアウトし屋外等で長時間使用した場合に耐候性が低下するといった問題点がある。上記問題を解決するために EP 4 797 25 A 2 明細書、特開平 7-70248 号公報、特開平 10-17616 号公報等のピペリジン基を有す

る (メタ) アクリル酸エステルを共重合する方法が提案されている。いずれも、ラテックスの保存安定性及びブリードアウトについては改善されているが耐候性向上効果が十分であるとは言い難い。

【0004】

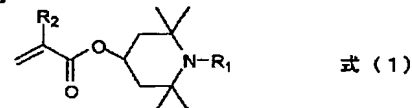
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、成形加工性、機械的強度及び耐衝撃性に優れ、上記の問題点を生み出すことなく、耐候性が大幅に改良された耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造法及びこの樹脂を用いた組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭素数が 1～8 個のアルキル基を有するアクリル酸エステルを含む単量体 (a) を重合させた複合ゴム共重合体 (A) 100 重量部に対して式 (1) に示す構造を有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有する単量体 (b) が 0.01～10 重量部及び式 (2) に示す構造を有する単量体 (c) が 0.01～10 重量部含有され、芳香族ビニル系単量体 (d) を含む単量体混合物 (B) 20～150 重量部を重合する耐候性に優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂の製造法及びこの樹脂を用いた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0006】

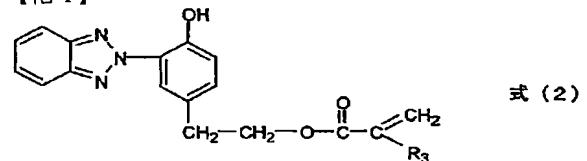
【化 3】



【0007】 ここで、R₁ 及び R₂ は、水素原子またはメチル基を示す。

【0008】

【化 4】



【0009】 ここで、R₃ は、水素原子またはメチル基を示す。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の熱可塑性樹脂は、式 (1) に示す構造を有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有する単量体 (b) 及び式 (2) に示す構造を有する単量体 (c) が含有される単量体混合物を必須成分とし、乳化重合で製造される。

【0011】 熱可塑性樹脂を乳化重合で製造する方法は、一般に知られている方法で行うことができる。界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアニオ

ン系界面活性剤やポリオキシエチレンセチルエーテルのようなノニオン系界面活性剤を使用してもよく、また重合開始剤としては、過硫酸塩やキュメンハイドロパーオキサイド／ナトリウムホルムパーオキサイド等で構成されるレドックス系のものが使用される。

【0012】連鎖移動剤としては、ターシャルドデシルメルカプタン等が使用される。

【0013】重合温度は、通常は20～100℃、好ましくは50～90℃の範囲とされる。また、重合中の温度は経時的に変化させることもできる。

【0014】最終重合率は、80重量%以上であることが好ましく、85重量%以上であることがより好ましい。

【0015】その他の重合条件は、ABSやAAS樹脂の製造に慣用されているところと本質的に異ならない。

【0016】本発明における複合ゴム共重合体(A)としては、例えば、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルーブタジエンゴム(NBR)、イソプレングム、クロロプレングム等のジエン系ゴムの存在下に、炭素数が1～8個のアルキル基を有するアクリル酸エステルを含む単量体を重合させた共重合体が用いられ、これによって耐衝撃性の向上を図ることができる。

【0017】炭素数が1～8個のアルキル基を有するアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸-2-メチルペンチル、アクリル酸-3-メチルペンチル、アクリル酸-4-メチルペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸-2, 3-ジメチルブチル、アクリル酸-2, 2-ジメチルブチル、アクリル酸-3, 3-ジメチルブチル、アクリル酸-n-ヘプチル、アクリル酸-2-メチルヘキシル、アクリル酸-3-メチルヘキシル、アクリル酸-4-メチルヘキシル、アクリル酸-5-メチルヘキシル、アクリル酸-2, 2-ジメチルペンチル、アクリル酸-2, 3-ジメチルペンチル、アクリル酸-4, 4-ジメチルペンチル、アクリル酸-3, 4-ジメチルペンチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-メチルヘプチル、アクリル酸-3-メチルヘプチル、アクリル酸-4-メチルヘプチル、アクリル酸-5-メチルヘプチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-3-エチルヘキシル、アクリル酸-4-エチルヘキシル、アクリル酸-5-エチルヘキシル等が挙げられ、これらの中で好ましくは、アクリル酸-n-ブチル及びアクリル酸-2-エチルヘキシルとされ、より好ましいのは、アクリル酸-n-ブチルである。これら単量体は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、必要に応じて、グラ

フト剤及び架橋剤を併用して使用することが可能である。

【0018】式(1)に示す構造を有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有する単量体(b)は、(メタ)アクリル酸、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンまたは(メタ)アクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジルである。これらは、分子中に(メタ)アクリル基を有しており芳香族ビニル単量体との共重合性に優れる。

10 【0019】配合量は、複合ゴム共重合体(A)に対して、0.01～10重量部とされ、0.01重量部未満では、耐候性の向上効果は小さく、10重量部を超えても効果は変わらない。

【0020】式(2)に示す構造を有する単量体(c)は、末端にアクリル基を有する反応可能なベンゾトリアゾール系単量体である。これは、分子中に(メタ)アクリル基を有しており芳香族ビニル系単量体との共重合性に優れる。

20 【0021】配合量は、複合ゴム共重合体(A)100重量部に対して、0.01～10重量部であり、0.01重量部未満では、耐候性の向上効果は小さく、10重量部を超えても効果は変わらない。

【0022】また、単量体(b)と単量体(c)は、本発明におけるように併用することで、各々の相乗効果により、大きく耐候性は向上する。

30 【0023】芳香族ビニル系単量体(d)としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のビニルトルエン類、p-クロルスチレン等のハロゲン化スチレン類、p-t-ブチルスチレン、ジメチルスチレン類等が使用でき、スチレンまたはα-メチルスチレンが好ましい。これら芳香族ビニル系単量体は、1種でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

40 【0024】単量体混合物(B)に使用するその他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体(d)と共重合可能な単量体为好適であり、例えば、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸エステル系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物及び不飽和ジカルボン酸イミド化合物が挙げられ、これらは、1種でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニルデン等が使用できるが、アクリロニトリルが好ましい。

50 【0026】不飽和カルボン酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-n-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸エステル系単量体は、1種でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0027】不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が使用でき、好ましくは無水マレイン酸である。

【0028】不飽和ジカルボン酸イミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が使用でき、好ましくはN-フェニルマレイミドである。

【0029】これらのその他の単量体の配合量は、単量体混合物(B) 100重量部に対して、40重量部以下10の範囲で含まれることが好ましい。

【0030】本発明における単量体混合物(B)の配合量は複合ゴム共重合体(A) 100重量部に対して20~150重量部、好ましくは50~120重量部の範囲とされる。20重量部未満では、耐候性が低下する傾向にあり、150重量部を超えると熱可塑性樹脂の剛性が低下する傾向がある。

【0031】本発明における芳香族ビニル系単量体(d)の配合量は、単量体混合物(B)に対して10~99.9重量%とすることが好ましい。この配合量が、10重量%未満では、成形性が悪化し、99.9重量%を超えると樹脂の靱性が低下する傾向がある。20

【0032】熱可塑性樹脂を乳化重合で製造した場合は、製造終了後、得られたラテックスをカリミョウバン、硫酸アルミニウムまたは硫酸マグネシウムを溶解した熱水に滴下して、凝固した後、脱水乾燥により水分を除去することに得られる。

【0033】本発明における熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と芳香族ビニル系単量体及びシアン化ビニル系単量体との共重合体を含有し、例えば、押出し機等に*30

*より混練し、ペレット化する事により用いられる。成形性及び耐衝撃性から熱可塑性樹脂100重量部に対して上記の共重合体を50~400重量部とすることが好ましい。

【0034】組成物には必要に応じて、染料、顔料、安定剤、補強剤、充填剤、難燃剤などを配合することができる。

【0035】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の例に限定されるものではない。尚、以下「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

【0036】また、成形材料の特性は、次の方法で測定した。

アイゾット衝撃強さ

ASTM-D256に準じて行った。試験片の厚さは3.17mm、ノッチ付とした。測定温度は23℃±2℃、試験機は東洋精機株式会社製を用いた。

耐候性

サンシャインカーボンウェザーメーター(スガ試験機株式会社製WEL-SUN-HCH型)を用い、JISA1415に準じて行った。500時間後の色変化(ΔE)及び成形品表面の光沢率(%)を測定した。色変化は測定した数値が少ないほど、光沢率は、数値が高いほど耐候性が優れていることを意味する。

メルトフローインデックス

ASTM-D1238に準じて行った。測定条件は、温度220℃、荷重4.9Nで実施した。

【0037】

【実施例】

実施例1

1-1 複合ゴム共重合体(A)の製造 (配合組成)

成分I

ポリブタジエンゴムラテックス(日本A&L(株)製商品名SNX8004)

588.3部(固形分で300部)

成分II

| | |
|---|--------|
| アクリル酸ブチル | 700部 |
| メタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル (商品名LA-82:旭電化工業(株)製) | 3.0部 |
| 3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)- 4-ヒドロキシフェネチルメタクリレート (商品名RUV-93:大塚化学(株)製) | 3.0部 |
| アリルメタクリレート | 0.689部 |

成分III

| | |
|------------------------|-------|
| 過硫酸カリウム | 0.4部 |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.04部 |
| 乳化剤(花王(株)製ラウリル硫酸ナトリウム) | 9.2部 |
| 脱イオン水 | 1420部 |

<重合操作>反応容器に成分Iおよび均一に溶解した成分IIIを仕込んで混合攪拌した後、均一に溶解した成分I

Iを添加し、窒素置換後昇温し、60℃で6時間重合させた後、冷却した。 * 【0038】

1-2 熱可塑性樹脂(I)の製造
(配合組成)

成分IV

| | |
|------------------------|-------|
| 脱イオン水 | 1425部 |
| 乳化剤(花王(株)製ラウリル硫酸ナトリウム) | 10.6部 |
| ロングリット | 2.8部 |

成分V

| | |
|----------------|--------|
| スチレン | 61.6部 |
| アクリロニトリル | 20.6部 |
| アリルメタクリレート | 1.905部 |
| ジビニルベンゼン | 0.596部 |
| キュメンハイドロパーオキシド | 0.148部 |
| t-ブチルメルカプタン | 0.370部 |

成分VI

| | |
|----------------|--------|
| スチレン | 463.3部 |
| アクリロニトリル | 154.5部 |
| キュメンハイドロパーオキシド | 0.494部 |
| t-ブチルメルカプタン | 2.788部 |

<重合操作>均一に溶解した成分IV及びVを反応容器に仕込み、均一に攪拌混合した後、上記1-1で得た複合ゴム共重合体(A)ラテックス1118部(固形分で458.4部)を添加し、窒素置換しながら更に30分攪拌混合した。その後、約70℃で2.5時間重合し、重合率が55%以上に到達していることを確認した後、更にピロリン酸ソーダ5.83部、硫酸第一鉄0.112部を各々添加溶解し、続いて、成分VIを約3.5時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、同温度で約1時間保温した後80℃に昇温し30分保温して目的のラテックスを得た。最終重合率は約90%であった。このラテックスを硫酸アルミニウムを溶解した熱水中に滴下し、析出した粉体を脱水乾燥して目的の熱可塑性樹脂を得た。

【0039】ここで、重合率は、次のようにして測定した。

重合率の測定法

重合系から少量の反応混合物を採取し、この重量を測定した後、赤外線ランプで加熱して、乾燥し、残存した不揮発分の重量を測定し、次の計算式により求めた。

α : 重合系に存在する反応混合物全重量

β : 採取した反応混合物の不揮発分の重量

γ : 採取した反応混合物の重量

δ : 使用したグラフト重合体ゴムラテックスの固形分重量

ϵ : 使用したグラフト重合体ゴムラテックス中の未反応残留モノマー重量

ζ : 使用したスチレン、アクリロニトリル及び多官能性単量体(アクリルメタクリレート及びジビニルベンゼン)の合計重量

$$\text{重合率} = [(\alpha \times \beta \div \gamma - \delta + \epsilon) / (\epsilon + \zeta)] \times 100\%$$

この重合率を、以下重合率Bという。

【0040】1-3 熱可塑性樹脂組成物の作成

1-2で得られた熱可塑性樹脂25重量部と別途に合成したアクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)75重量部を混合し、この混合物を押出機でペレット化を行い熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を射出成形し、性能評価用試料とし、特性を測定した。結果を表1に示す。

【0041】実施例2

成分IIをメタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル(商品名LA-82:旭電化工業(株)製)4.5部及び3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチルメタクリレート(商品名RUV-93:大塚化学(株)製)4.5部に変更した以外は実施例1と全く同様に行った。特性を測定した結果を表1に示した。

【0042】比較例1

成分IIをメタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル(商品名LA-82:旭電化工業(株)製)及び3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチルメタクリレート(商品名RUV-93:大塚化学(株)製)を用いぬ以外は実施例1と全く同様に行った。特性を測定した結果を表1に示した。

【0043】比較例2

成分IIをメタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル(商品名LA-82:旭電化工業(株)製)を用いずに3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリア

ゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチルメタクリレート (商品名 R U V A-93 : 大塚化学 (株) 製) 6.0 重量部とした以外は実施例 1 と全く同様に行った。特性を測定した結果を表 1 に示した。

【0044】比較例 3

成分 II を 3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチルメタクリレート *

* ト (商品名 R U V A-93 : 大塚化学 (株) 製) を用いずメタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル (商品名 L A-82 : 旭電化工業 (株) 製) を 6.0 重量部とした以外は実施例 1 と全く同様に行った。特性を測定した結果を表 1 に示した。

【0045】

【表 1】

| 項 目 | 単 位 | 実施例 | | 比較例 | | | 備 考 |
|--------------------|---------|-----|-----|------|------|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | |
| 色変化 (ΔE) | — | 8.0 | 7.0 | 11.8 | 10.0 | 9.5 | 耐候性 |
| 光沢率 (%) | — | 70 | 80 | 50 | 60 | 60 | 試験後 |
| 71° 衝撃強度 | J/m | 90 | 90 | 95 | 90 | 90 | |
| メルトフローレイト | G/10min | 6.0 | 6.3 | 6.5 | 6.0 | 6.0 | |

【0046】成分 II でメタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル及び 3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチルメタクリレートを配合しない場合、耐候性が著しく低下し、これらを併用することで、各々の相乗効果※

※により、大きく耐候性は向上することが示される。

【0047】

【発明の効果】本発明により、耐候性及び耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が製造できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC06X BN12W
4J026 AA45 AC15 AC17 AC19 BA05
BA07 BA28 BA29 BA37 BA40
BB02 DA02 DB04 GA02 GA09